

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-142196

(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl.

G01N 27/62
H01J 49/26

(21)Application number : 08-301740

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 13.11.1996

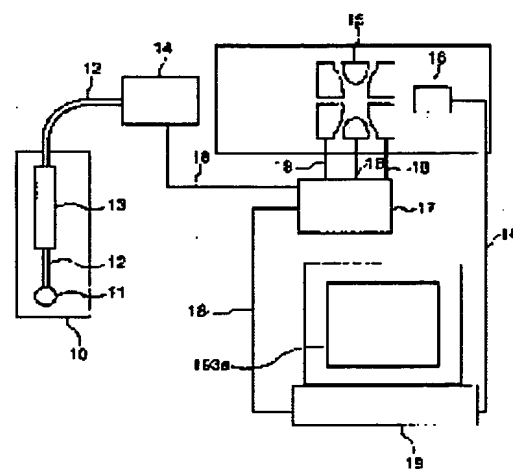
(72)Inventor : NAGAI SHINJI

(54) MASS ANALYZING METHOD AND DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable determination in a MSn analysis without adding a standard sample for a MSn analysis by injecting a sample to be measured into a mass spectrometer and consecutively repeating a MS data collecting step and MSn data collecting step.

SOLUTION: A data processing part 19 repeats a process to consecutively perform a MS analysis process and MSn analysis process by an order to start analysis and displays the results on a display screen 193a. In the MS analysis process, a controlling part 17 receives ions from an ion source to the ion trap part of a mass analyzing part 15 and captures ions of all mass numbers in an object to be analyzed to obtain MS data. In the MSn process, the controlling part 17 receives ions, removes ions except those of mass numbers inputted as object for cleavage, impresses voltage on ions of designated mass numbers to be cleaved by designated times, and introduces obtained ions into a detecting part 16 to obtain MSn data. By these processes, it is possible to obtain MS data and MSn data in one measurement.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-142196

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl.⁹

G 0 1 N 27/62

H 0 1 J 49/26

識別記号

F I

G 0 1 N 27/62

H 0 1 J 49/26

D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平8-301740

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11月13日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地

(72) 発明者 永井 伸治

茨城県ひたちなか市市毛882番地 株式会
社日立製作所計測器事業部内

(74) 代理人 弁理士 富田 和子

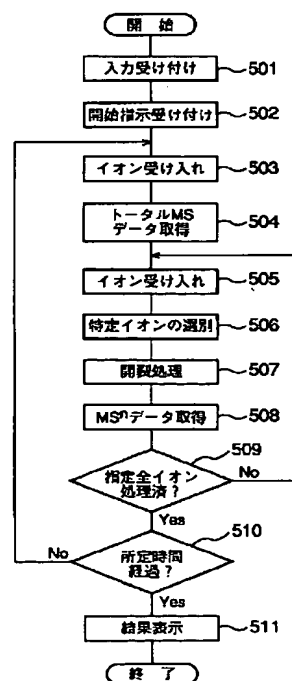
(54) 【発明の名称】 質量分析方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 MSⁿデータのための標準試料を添加することなく定量分析する。

【解決手段】 MS分析 (ステップ503~504) とMSⁿ分析 (ステップ505~509) とを、途中で試料注入処理を挟むことなく、連続して行なうことにより、試料注入量の誤差によるMSデータとMSⁿデータとの間のイオン強度の変動を回避する。

図5



【特許請求の範囲】

【請求項1】質量分析計による質量分析方法において、上記質量分析計に測定対象試料を注入するステップと、MS¹データ収集ステップ、および、MS²データ収集ステップを連続して繰り返すステップとを備え、上記MS¹データ収集ステップは、上記測定対象試料をイオン化して生成したイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを収集するステップであり、上記MS²データ収集ステップは、上記測定対象試料をイオン化して生成したイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる開裂ステップと、開裂により得られたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを得る掃引ステップとを備えることを特徴とする質量分析方法。

【請求項2】請求項1において、上記MS²データ収集ステップは、上記開裂ステップと上記掃引ステップとの間に、上記開裂により得られたイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる処理を、少なくとも1回行なうステップを備えることを特徴とする質量分析方法。

【請求項3】測定対象試料をイオン化するイオン化機構と、イオン化された試料を保持する手段と、選別し開裂させる手段とを備える質量分析部と、該質量分析部から導入されたイオンのイオン強度を質量数ごとに検出する検出部とを備える質量分析装置において、上記質量分析部の動作を制御し、上記検出部の検出したデータを処理するデータ処理部をさらに備え、上記データ処理部は、上記質量分析部に、MS¹データ収集ステップ、および、MS²データ収集ステップを連続して繰り返させる手段を備え、上記MS¹データ収集ステップは、上記イオン化機構から導入されたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを収集するステップであり、上記MS²データ収集ステップは、上記イオン化機構から導入されたイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる開裂ステップと、開裂により得られたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを得る掃引ステップとを備えることを特徴とする質量分析装置。

【請求項4】請求項3において、上記データ処理部は、画像表示装置と、上記MS¹データ収集ステップにより収集されたデータと、上記MS²データ収集ステップにより収集されたデ

ータとの両者を表示した画像を、上記画像表示装置に表示する手段を、さらに備えることを特徴とする質量分析装置。

【請求項5】測定対象試料をイオン化するイオン化機構と、イオン化された試料を保持する手段と、選別し開裂させる手段とを備える質量分析部と、該質量分析部から導入されたイオンのイオン強度を質量数ごとに検出する検出部とを備える質量分析装置において、上記質量分析部の動作を制御し、上記検出部の検出したデータを処理するデータ処理部をさらに備え、上記データ処理部は、画像表示装置と、上記質量分析部に、MS¹データ収集ステップを実行させる手段と、上記質量分析部に、MS²データ収集ステップを実行させる手段と、上記MS¹データ収集ステップにより収集されたデータ、および、上記MS²データ収集ステップにより収集されたデータの、両データを表示した画像を、上記画像表示装置に表示する手段とを備え、上記MS¹データ収集ステップは、上記イオン化機構から導入されたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを収集するステップであり、上記MS²データ収集ステップは、上記イオン化機構から導入されたイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる開裂ステップと、開裂により得られたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマススペクトルデータを得る掃引ステップとを備えることを特徴とする質量分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、質量分析方法および該方法を用いた質量分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】質量分析計は、測定対象のサンプル分子に様々な方法で電荷を付与し、生成したイオンの質量対電荷比とイオン電流値とを、マススペクトルデータとして計測する分析装置である。物質はそれを構成する原子の種類や数から特徴的な分子量を持っているため、マススペクトルデータを得る事によって各々の物質を特定するための重要な情報を得る事ができる。また質量分析計は、ガスクロマトグラフ等のクロマトグラフ装置とオンラインで直結する事で、クロマトグラフ装置により分離された物質の、高感度かつ豊富な定性情報を得るための検出器として使用する事もできる。

【0003】近年、環境問題や健康に関する関心が高まっており、上水、排水、食品等に含まれる有害有機化合物のチェック、新薬開発における安全性の確認などの様

々な分野でクロマトグラフ直結形の質量分析計が使用されるようになってきている。

【0004】このような分野における分析を行なうために分析装置には、

- (1) 高感度であり、定量分析ができること
- (2) 物質を確実に特定できるだけの十分な定性情報が得られること
- (3) 実試料を分析する際の、測定対象外の夾雑物を取り除くための試料調製の手間を少しでも軽減できること
- (4) 一回の試料注入で一斉分析できる成分数が多いこと(農薬の分析などでは、測定対象物質が10～60成分程度に及ぶため)

といった機能が求められている。しかし、これらの機能の内、特に(2)および(3)については、通常の質量分析計の分析手法によって得られたマススペクトルデータでは十分でない場合があった。そこで、近年これらの分析にMSⁿ分析($n \geq 2$)を導入して対応する質量分析計が市場に供給されはじめた。

【0005】通常の質量分析方法、すなわち最初に生成したイオンをそのまま検出器に送り出してマススペクトルデータを得る質量分析方法をMS分析(またはMS¹分析)と呼び、得られたマススペクトルデータをMSデータ(またはMS¹データ)と呼ぶ。

【0006】これに対して、MSⁿ分析は、質量分析計に導入されたイオンの内、あらかじめ選択された特定質量数のイオンを、中性分子を衝突させるなどとしてエネルギーを与えて開裂させ(これを衝突誘起解離(CID)と呼ぶ)、生成したイオンを質量数毎に順次検出器へ送り出してマススペクトルデータを得る分析方法である。開裂の操作を1回行なった場合は、MS¹データに更に1段階の反応を加えて得られたデータということでMS²データとなる。また、開裂の操作を2回以上繰り返してから、最終的に生成したイオンを検出器へ送り出してマススペクトルデータを得ることで、 $n = 3, 4, 5, \dots$ のMSⁿ分析も可能である。

【0007】MS¹分析では、分子量の等しいイオンは、構造が異なっても区別できない。しかし、開裂を起こし易い部位は分子構造によって定まるため、差異が生じるまでイオンを開裂させた後、生成したイオンのマススペクトルデータを比較する事で、分子量が同じであっても構造の違う化合物を区別する事ができる。従って、MSⁿ分析によれば、MS¹分析では特定するのに十分な情報を得ることができない化合物についても、特定することができる。

【0008】また、MSⁿ分析では、試料中に多量の夾雑物成分が存在している場合であっても、選択された特定質量数のイオンを残し、他のイオンを排除することにより、夾雑物を除くことができる。

【0009】しかし、MSⁿ分析は、夾雑物などを排除できる反面、特定質量数のイオンのみを分析するため、

事実上1つの物質にのみ着目した分析となってしまう。そこで、 x 個の物質の混合試料を1回の測定で分析するために、一つめの物質に着目したMSⁿ分析、二つ目の物質に着目したMSⁿ分析、…、 x 個目の物質に着目したMSⁿ分析の x 個のMSⁿ分析を1セットとし、これを所定時間(分析対象成分が質量分析部に導入される予想時間)繰り返す事という手法が採られる。

【0010】つぎに、従来技術による分析の例として、物質A～Fの混合している試料を一斉分析する場合について説明する。通常のMSデータのトータルイオンクロマトグラムを図7(m)に、そのデータから抽出した個々の成分のマスキロマトグラムデータとを、図7(a)～(f)に、それぞれに示す。なお、物質A～Fは、各々に特徴的なイオンの質量数がA:300、B:400、C:500、D:600、E:700、F:800であるとする。また、図7(a)～(f)に示した各マスキロマトグラムは、それぞれ、縦軸がイオン強度を示し、横軸は検出時間を示す。

【0011】A、B、C、Dの各成分は、マスキロマトグラム上で完全に分離されたシャープなピークとして捉えられており、この分析条件で定量分析を行う事ができる。しかし、成分Eについては夾雑成分と重なっていると考えられ、このままでは分析できない。またFについてはマスキロマトグラム上で単一成分である事は確認できるものの、実試料中にFと同じMSデータを与える試料F'が含まれている可能性がある場合、成分Fである事を確認するため、更に定性情報が必要である。従って、通常のMS測定を行なう従来法では、1回の測定でA～Fすべての成分を捕らえた分析を行なう事はできない。

【0012】従来法における測定手順を、図8に示す。この方法では、まず、第1回目の試料注入により導入され分離された試料をイオン化して質量分析部に保持し(ステップ801)、保持されたイオンの質量数を検出部により検出して、質量数100～800のマススペクトルを得る(ステップ802)という処理を、所定時間(分析対象試料の出現予想時間)が経過するまで繰り返す(ステップ803)。これにより、トータルイオンマススペクトル(MSデータ)が得られる。

【0013】つぎに、第2回目の試料注入を行ない、質量数700のイオンの分析処理(ステップ804～807)と、質量数800のイオンの分析処理(ステップ808～811)とを、所定時間(分析対象試料の出現予想時間)が経過するまで繰り返す(ステップ812)。これにより、質量数700および800のイオンの開裂反応後のマススペクトル(MS²データ)が得られる。

【0014】なお、質量数700(または800)のイオンの分析処理は、分離されイオン化された試料をイオン源から質量分析部に受け入れ(ステップ804、808)、質量数700(または800)以外のイオンを質

量分析部から排除した上で（ステップ805、809）、質量数700（または800）のイオンに電圧を印加して開裂させ（ステップ806、810）、得られたイオンを検出部に導入してマスペクトル（MS²データ）を得る（ステップ807、811）という処理である。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】イオン選択や開裂反応の際、実際には、一部のイオンが失われてしまう場合が多い。このため、MS¹測定により得られたデータを基に定量分析を行う場合には、開裂前のイオンの量を推定するための基準が必要となる。なお、質量分析計に導入されたイオンの量に対する、選択処理および開裂反応によって得られたイオンの量の比率は、イオン生成効率と呼ばれる。

【0016】従来の測定方法では、MS¹測定の対象イオンと類似の構造を持ち、同じイオン生成効率が期待できる既知濃度の試料（標準試料）を、測定試料にあらかじめ一定量添加しておくという手法（内部標準法）が採られる。このようにすれば、MS¹データにおける標準試料に起因するイオンの量と測定対象イオンに起因するイオンの量との比率により、測定試料中の測定対象イオン量を推定することができる。

【0017】このように、従来技術によって精密な定量分析を行なおうとする場合には、測定対象成分ごとに、該成分とすべての選択・開裂処理においてイオン生成効率が等しい標準試料を探し、その標準試料を測定対象試料に添加しておかなくてはならない。しかし、イオンを開裂させる回数が多い場合には、それらの開裂のすべてについて同じイオン生成効率が期待できる標準試料を探すことはかなり困難である。また、このような内部標準法による定量精度の保証は、これはあくまで間接的であり、測定試料について毎回のMS¹データの精度を直接的に保証する事はできない。

【0018】そこで、本発明では、MS¹データのための標準試料を添加することなく、測定対象試料をMS¹分析により定量することのできる質量分析方法および装置を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明では、MS¹データ収集ステップ、および、MS²データ収集ステップを、途中で試料注入を行なうことなく、連続して繰り返す質量分析方法が提供される。すなわち、本発明では、質量分析計による質量分析方法であって、質量分析計に測定対象試料を注入するステップと、MS¹データ収集ステップおよびMS²データ収集ステップを連続して繰り返すステップとを備える質量分析方法が提供される。

【0020】ここで、MS¹データ収集ステップは、測定対象試料をイオン化して生成したイオンについて、一

定範囲の質量数を掃引してマスペクトルデータを収集するステップである。

【0021】また、MS¹データ収集ステップは、測定対象試料をイオン化して生成したイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる開裂ステップと、開裂により得られたイオンについて、一定範囲の質量数を掃引してマスペクトルデータを得る掃引ステップとを備える。なお、MS¹データ収集ステップは、開裂ステップと掃引ステップとの間に、開裂により得られたイオンのうち、あらかじめ定められた特定質量数のイオンを選別し、該特定質量数イオンを開裂させる処理を、少なくとも1回行なうステップ備えていてもよい。

【0022】さらに、本発明では、上述の質量分析方法により質量分析を行なう装置が提供される。すなわち、本発明では、測定対象試料をイオン化するイオン化機構と、イオン化された試料を保持する手段と、選別し開裂させる手段とを備える質量分析部と、該質量分析部から導入されたイオンのイオン強度を質量数ごとに検出する検出部とを備える質量分析装置であって、質量分析部の動作を制御し、検出部の検出したデータを処理するデータ処理部をさらに備える質量分析装置が提供される。ここで、データ処理部は、質量分析部に、上述のMS¹データ収集ステップおよびMS²データ収集ステップを連続して繰り返させる手段を備える。

【0023】また、本発明では、MS¹データとMS²データとの両者を表示した画像を上記画像表示装置に表示する手段を備える質量分析装置が提供される。すなわち、本発明では、測定対象試料をイオン化するイオン化機構と、イオン化された試料を保持する手段と、選別し開裂させる手段とを備える質量分析部と、該質量分析部から導入されたイオンのイオン強度を質量数ごとに検出する検出部とを備える質量分析装置であって、質量分析部の動作を制御し、検出部の検出したデータを処理するデータ処理部をさらに備え、データ処理部は、画像表示装置と、質量分析部にMS¹データ収集ステップを実行させる手段と、質量分析部にMS²データ収集ステップを実行させる手段と、MS¹データ収集ステップにより収集されたデータ、および、MS²データ収集ステップにより収集されたデータの、両データを表示した画像を画像表示装置に表示する手段とを備える質量分析装置が提供される。

【0024】なお、本発明の質量分析装置は、ガスクロマトグラフ、液体クロマトグラフ、キャピラリー電気泳動等の試料分離装置と、この試料分離装置により分離された試料をイオン化機構に導入するための試料導入機構とを備えていることが望ましい。このようにすれば、適宜分離条件を整えることにより、複雑な混合物についても、該混合物を構成する個々の成分について、定性／定量分析を行なうことができる。また、本発明の質量分析

装置は、イオントラップ型であることが望ましい。イオントラップ型は、質量分析部に生成したイオンを保持して、選別し、開裂させることができるため、イオンを開裂させない分析と、開裂させる分析とを連続して行なう本発明に特に適している。

【0025】本発明によれば、同一試料について（すなわち一回お試料注入で）、MS測定とMS²測定とが行なわれるため、MSデータとMS²データとの間に、試料注入量の変動による誤差が生じない。従って、MS²データによる定量性を確保するための標準試料をあらかじめ測定対象試料に添加しておく必要がない。本発明では、ある成分について最初に生成するイオンの量と、MS²測定で得られるイオン量の比率を確認する事で、毎回の測定におけるイオン選択、開裂反応の効率を直接チェックすることができる。

【0026】なお、MS²測定に於いては、特定イオンの選択を行う前の、最初のイオン化で生成したイオンのマススペクトル（MSデータ）が、参考データとして必要になる場合が多い。本発明では、MS測定から最初に生成するイオンのマススペクトルデータと、MS²測定から開裂後に生成するイオンのマススペクトルデータとを一度に得ることができる。そこで、本発明によれば、一回の試料注入により、夾雑物の影響を受ける化合物や、十分な定性情報が得られない化合物については、MS²分析でのデータから定性、定量分析を行い、それ以外の通常の一斉分析を行いたい化合物については、MS分析のデータから定性、定量を行う事ができる。

【0027】一方、従来より行なわれている手法では、イオンを開裂させない分析（MS¹分析）と、イオンを開裂させる分析（MS²分析）とを別々に行なっていたため、1回の試料注入により、成分の同定および定量に十分なデータを得ることはできなかった。

【0028】なお、本発明の質量分析方法では、イオン化により生成したイオンについて、定量のための特定質量数イオンをモニタするデータ収集と、1回以上のMS²データ収集とを、連続して行うようにしてもよい。また、本発明の質量分析装置のデータ処理部は、マススペクトルにピークの現われた質量数（または該質量数のイオン（または化合物）の名称）の指定を受け付け、その指定されたイオン（または化合物）の定量分析を行う手段をさらに備えてもよい。さらに、本発明の質量分析装置のデータ処理部は、MSデータの示すイオン量から、現在質量分析計に導入されているイオン量を計算し、この計算結果に基づいて、MS²測定におけるイオン生成の時間を自動的に制御するようにしてもよい。

【0029】

【発明の実施の形態】前述の例と同じ、特徴的なイオンの質量数がA：300、B：400、C：500、D：600、E：700、F：800である物質A～Fの混合している試料を一斉分析する場合を例にとって、本願

発明の実施例について説明する。

【0030】I. ハードウェア構成

本実施例で用いる質量分析装置は、図1に示すように、試料の分離のためのクロマトグラフ装置10と、分離後の試料をイオン化するためのイオン源14と、イオンに電圧を印加する質量分析部15と、イオンを検出する検出部16とを備える。クロマトグラフ装置10と、試料の注入を受け付けるための試料導入部11と、試料の成分を分離するための分析カラム13と、試料を搬送するための溶媒供給部およびポンプ（図示せず）とを備える。試料導入部11と分析カラム13との間、分析カラム13とイオン源14との間は、それぞれ、配管12により連通されている。

【0031】さらに、本実施例の質量分析装置は、制御部17と、データ処理部19とを備える。質量分析部15とイオン源14ならびに制御部17との間、検出部16とデータ処理部19との間、および、制御部17とデータ処理部19との間は、それぞれ信号線18により接続されている。

【0032】データ処理部19は、図8に示すように、中央演算処理装置（CPU）190と、主記憶装置191と、外部記憶装置192と、画像表示装置193と、入力装置194とを備え、検出部19により検出されたマススペクトルデータを信号線18を介して受け付け、このデータを処理して処理結果を画像表示装置193の表示画面193a（図1に図示）に表示する。また、データ処理部19は、あらかじめ定められた手順に従い、信号線18を介して、制御部17に制御信号を通知する。

【0033】制御部17は、データ処理部19から通知された制御信号に応じて、質量分析部15の印加電圧などを制御する。

【0034】本実施例の質量分析装置は、質量分析部15にイオントラップを使用する。イオン源でイオン化された試料は、イオントラップ部で3次元電界内に一度保持される。その後、MSデータを取得する場合には、低い質量のイオンから順に、検出器へ送り出される。また、MS²データを取得する場合には、特定質量数のイオンを保持した状態で、このイオンの運動に共鳴する周波数の電圧（または異なる周波数の電圧）を加えることによって、このイオンにエネルギーを与えてCID反応を起させ、その結果開裂したイオンを検出器へ送り出してマススペクトルデータを得る。

【0035】II. データ収集手順

本実施例では、このような、電界制御によって開裂反応を起すことができるというイオントラップの特徴を利用して、MSデータとMS²データとの同時測定を行なった。

【0036】具体的には、成分A、B、C、Dの分析についてはMSデータを使用し、成分E、Fについてはそ

れぞれMS²データを取得し分析を行う。本実施例におけるデータ収集のタイムチャートを図2に示し、データ処理部19による処理の流れを図5に示す。

【0037】データ処理部19は、まず、開裂させるイオンごとに、該イオンの質量数と、開裂させる回数（ $n-1$ 回）と、開裂のために印加する電圧との入力、入力装置194を介して受け付け（ステップ501）、分析開始の指示を待つ（ステップ502）。

【0038】分析開始が指示されると、データ処理部19は、MS分析処理（ステップ503～504）とMSⁿ分析処理（ステップ505～508）とを連続して行なう処理を、（分析対象試料の導入予想時間）が経過するまで繰り返した後（ステップ510）、得られた結果を画像表示装置193の表示画面193aに表示する（ステップ511）。

【0039】なお、MS分析処理は、イオン源から質量分析部15のイオントラップ部にイオンを受け入れた後（ステップ503）、分析対象のすべての質量数（ここで用いている例では、300、400、500、600、700、800）のイオンを捉える事ができるMSデータを取得するための制御信号を制御部17に通知する（ステップ504）という処理である。分析対象がイオン源に達し、質量分析部15に導入された瞬間に、ステップ502により得られたマスペクトルをデータ図2（a）に示す。

【0040】また、MSⁿ分析処理では、開裂対象としてステップ501において入力された質量数のイオンの分析処理（ステップ505～508）、すなわち、イオン源から質量分析部15のイオントラップ部にイオンを受け入れた後（ステップ505）、入力により指定された質量数以外のイオンをイオントラップ部から排除し（ステップ506）、指定質量数のイオンに、ステップ501で指定された電圧を印加して、指定された回数（ $n-1$ 回）開裂させ（ステップ507）、得られたイオンを検出部16に導入して、MSⁿデータを取得する（ステップ508）という一連の処理のための制御信号を制御部17に通知する処理が、開裂対象として指示されたすべてのイオンについて繰り返される（ステップ509）。

【0041】上述のように、本実施例では、MSデータと、MSⁿデータとが、一回の測定（試料注入）により得られる。そこで、本実施例のデータ処理部19は、入力装置194を介して入力された指示に応じて、MSデータとMSⁿデータとを一画面中表示することができる。

【0042】本実施例のデータ処理部19における表示処理（ステップ511）を、図10に示す。本実施例のデータ処理部19は、表示処理において、まず、入力装置194を介して表示指示の入力を受け付ける（ステップ101）。ここで受け付けられる表示指示には、表示

内容（マスペクトルおよびマスキログラムのいずれを表示するか）の指示と、表示処理の終了指示とがある。ここで終了指示が入力されれば（ステップ102）、データ処理部19は表示処理を終了する。

【0043】一方、表示内容の指示が入力されれば、データ処理部19は、入力装置194を介して表示対象イオンとそのデータ種別（MS¹データ、MS²データ、MS³データ…のいずれのデータを表示に用いるか）の指定を受け付ける（ステップ103）。このステップ103において、本実施例のデータ処理部19は、トータルイオンMSデータから、ピークの検出された質量数を検知し、この検知した質量数を表示画面193aに表示して、そのいずれを表示対象とするかの選択を受け付けるが、例えば、直接、キーボードからの質量数の入力を受け付けるなど、他の方法によってイオンが指定されるようにしてもよい。

【0044】つぎに、データ処理部19は、画面193aに、ステップ101において指定された表示内容に応じて（ステップ104）、ステップ103において指定されたデータを用い、図6（a）に示すようなマスペクトル表示画面を表示するか（ステップ106）、あるいは、図6（b）に示すようなマスキログラム表示画面を表示する（ステップ105）。なお、図6には、ステップ103において、全イオンのMSデータと、質量数700のイオンのMS²データとが指定された場合の表示画面例を示した。

【0045】上述のように、本実施例では、同時収集するMSデータおよびMSⁿデータの両方を、同一画面に表示できる。従って、測定者はこれらのデータを容易に比較することができるため、試料を迅速に同定することができる。また、本実施例によれば、一画面の表示により、MSデータから、イオン化により生じたイオンの全量を確認するとともに、MSⁿデータから、開裂反応により新たに生じたイオンの量を確認する操作が簡単にこなせる。

【0046】なお、本実施例では、図5に示す各ステップを実行するためのプログラムが、外部記憶装置192にあらかじめ保持されている。本実施例のデータ処理部19の処理は、このプログラムを構成するインストラクションが、必要に応じて主記憶装置191に読み込まれ、このインストラクションをCPU190が実行することにより実現される。しかし、本発明のデータ処理部19は、このような構成には限られず、上記各ステップを実行させるような命令によってプログラムされた汎用プロセッサや、上述の各ステップを実行するハードウェアロジックを含むハードウェア装置、あるいは、これらの組み合わせなどによって、データ処理部19が実現されてもよい。

【0047】III. 分析結果

ここで用いている例では、ステップ501において、質

量数700および800が開裂対象とされ、それぞれ1回の開裂が指示される。そこで、ステップ508により、図2(b)に示す、質量数700のMS²分析による成分Eのマスペクトルと、図2(c)に示す、質量数800のMS²分析による成分Fのマスペクトルとが得られる。

【0048】この内、成分Eの分析について、図3を用いて説明する。図3(a)はイオン選択前のマスペクトル、すなわち、ステップ502により得られたトータルイオンマスペクトルである。ここで、質量数700のイオンを選択した(すなわち、他の質量数のイオンを排除した)状態で、イオンを検出部16に導入すると、質量数700のピーク31のみが存在するスペクトル(図3(b))が得られる。また、ステップ507により質量数700のイオンを開裂させて、生成したイオンについてマスペクトルを測定すると(ステップ508)、図3(c)に示すマスペクトルデータが得られる。このスペクトルデータに現れたピークのうち、最も感度の高いピークは、質量数550のピーク32である。この質量数のイオン550に着目すると、図3(d)に示すマスキロマトグラムが得られる。

【0049】図7(e)からわかるように、混合試料中には、成分Eの他に、質量数700のイオンを生成する夾雑物成分が存在していると考えられる。しかし、図3(d)からわかるように、質量数550のイオンは、マスキロマトグラム上で完全に分離されたピーク33として現れるため、夾雑物の混在しない単独の(すなわち、成分Eのみに特有の)イオンであると考え事ができる。従って、開裂によりこの質量数550のイオンを生成することから、分析対象の成分Eの構造を解析することができる。

【0050】このように、本実施例によれば、MS測定とMS²測定とを連続して行なうことにより、イオンを開裂させることなく分析可能な成分と、イオンを開裂させる必要のある成分との両方の測定対象化合物を含む試料を、夾雑成分を含んだまま、1回の試料注入により分析することができる。

【0051】つぎに、成分Fの分析について説明する。試料中に存在している、質量数800の夾雑成分F'のMSデータを図4(a)に示し、分析対象成分FのMSデータを図4(b)に示す。これらの図からわかるように、成分FとF'とは、MSデータから得られたマスペクトルでは区別できないため、成分Fの存在を確認することも、成分Fを定量することもできない。そこで、この質量数800のイオンを開裂させてMS²データを収集すると、図4(d)に示すように、成分Fでは質量数540のイオンが観測されるが、図4(c)に示すように、成分F'ではこのイオンは観測されない。従って、この質量数540のイオンの存在によって、試料中の成分Fの存在が確認される。また、この質量数540

のイオン強度を基に、成分Fを定量することができる。

【0052】成分Fの定量のためには、あらかじめ、一定濃度の成分Fの標準試料を調製し、この標準試料についてMSデータと、MS²データとを測定しておくことにより、イオン選択、開裂反応による質量数540のイオンの生成効率を測定しておく。ここでは、生成効率が80%であり、質量数800のイオン強度が1000であって、質量数540のイオン強度が640であったとする。

【0053】生成効率が80%であるので、質量数540のイオン強度640から、成分Fに起因する質量数800のイオン強度は640/0.8(すなわち800)であると推定される。従って、本実施例によれば、質量数540のイオンのための標準物質を添加することなく、質量数800のイオンを生成する成分のうち、800/1000(すなわち80%)が成分Fであることが直接確認できる。そこで、あらかじめ試料に添加されたMS分析用内部標準物質との比較により、質量数800のイオンを定量すれば、成分Fの濃度を容易に知ることができる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、測定対象試料を、MS²データのための標準試料を添加することなく、MS²分析により定量することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例における質量分析装置の構成を示す模式図である。

【図2】 実施例における質量分析のタイムチャートを示す説明図である。

【図3】 成分の同定に用いられるマスペクトルの例を示す説明図である。

【図4】 成分の定量に用いられるマスペクトルの例を示す説明図である。

【図5】 実施例におけるデータ処理部の処理を示す流れ図である。

【図6】 実施例における表示画面例を示す説明図である。

【図7】 MS測定により得られるマスキロマトグラムの例を示す説明図である。

【図8】 従来技術によるデータ収集方法の手順を示す流れ図である。

【図9】 実施例におけるデータ処理部のハードウェア構成図である。

【図10】 実施例におけるデータ処理部の表示処理を示す流れ図である。

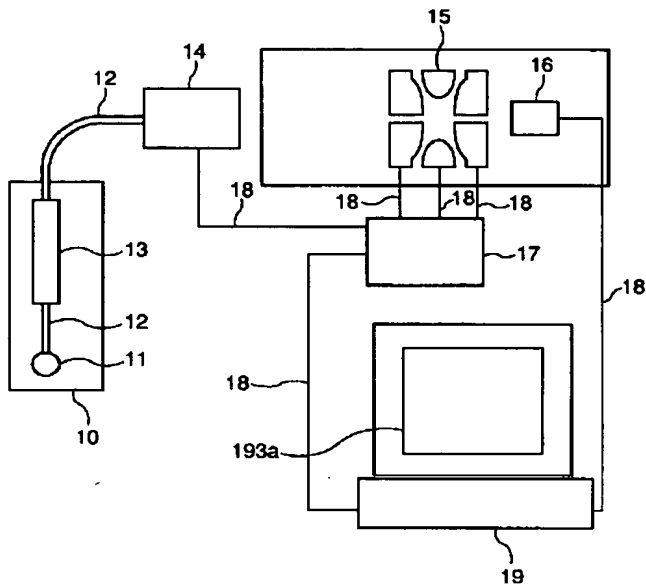
【符号の説明】

10…クロマトグラフ装置、11…試料導入部、12…配管、13…分析カラム、14…イオン源、15…質量分析部、16…検出部、17…制御部、18…信号線、19…データ処理部、31…質量数700のイオンのマ

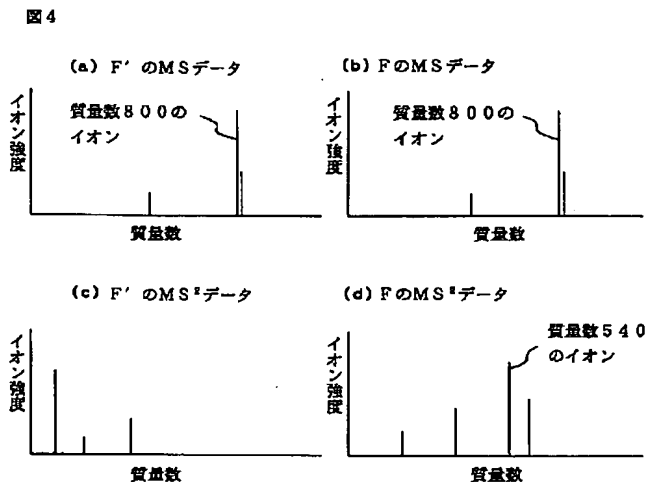
ススペクトル、32…質量数550のイオンのマススペクトル、33…質量数550のイオンのマクロマトグラム、190…中央演算処理装置、191…主記憶装

置、192…外部記憶装置、193…画像表示装置、193a…表示画面、194…入力装置。

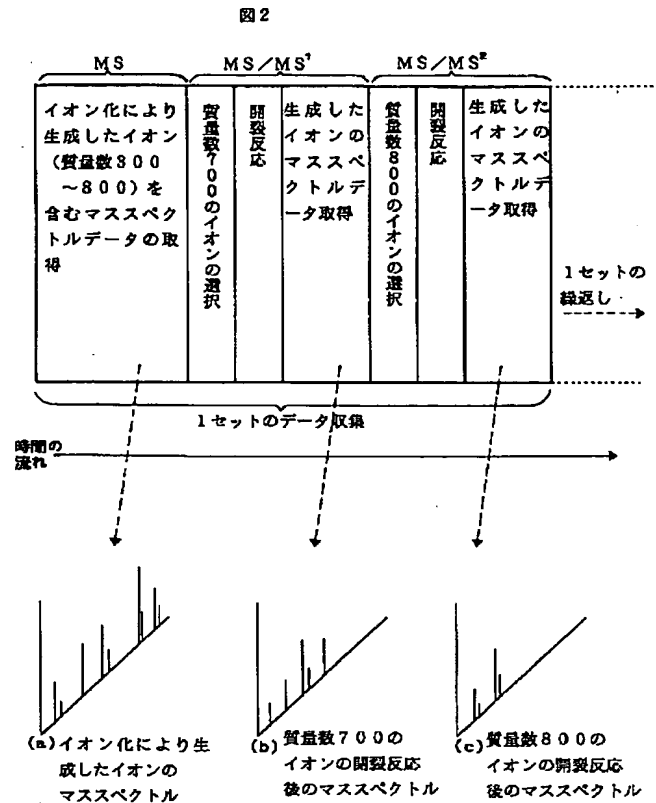
【図1】



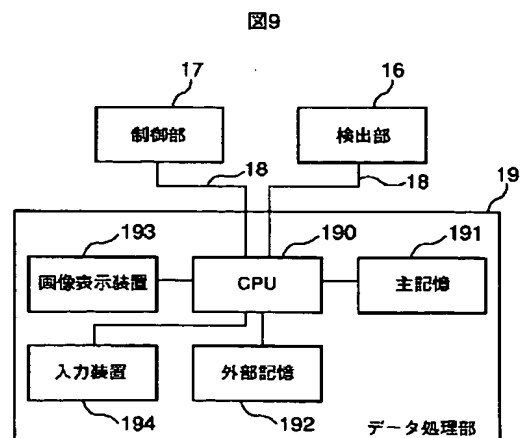
【図4】



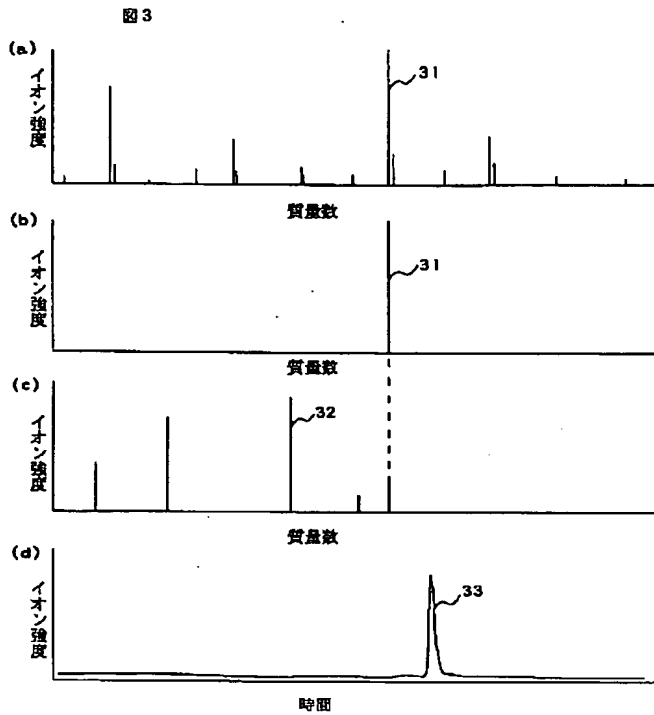
【図2】



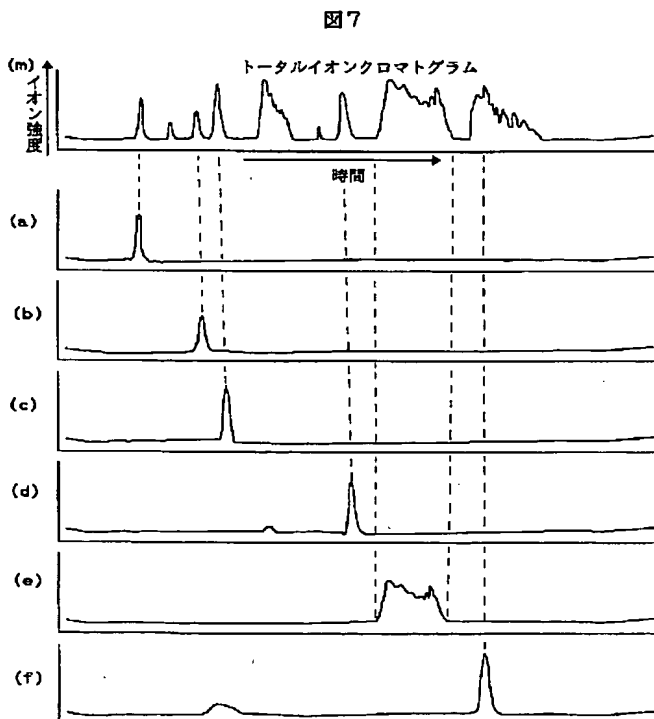
【図9】



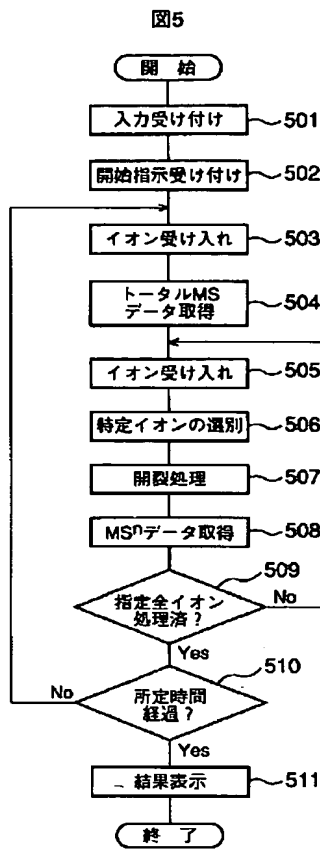
【図3】



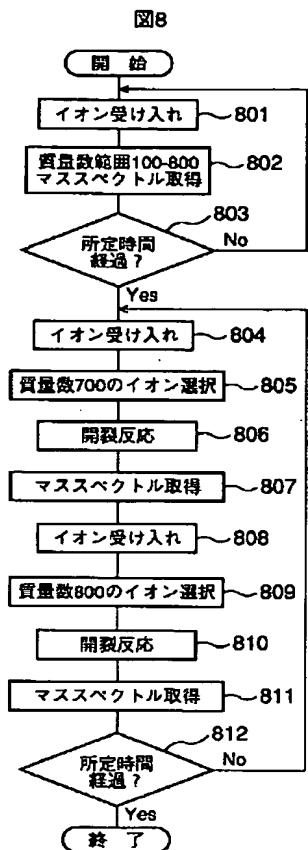
【図7】



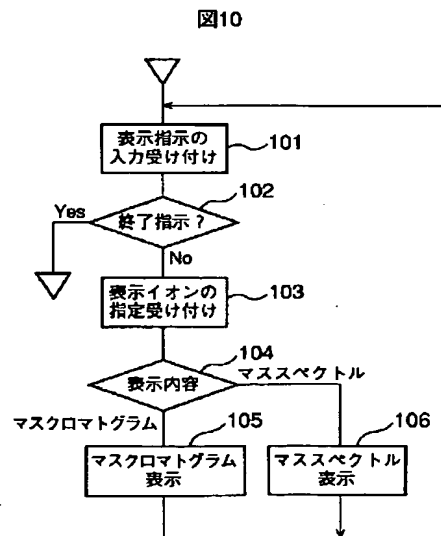
【図5】



【図8】



【図10】



【図6】

